

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DIVISION OF BIOLOGY

**RAZINE SATNIH KONCENTRACIJA NH₃, SO₂ I H₂S U KUTINI U VREMENSKOM
PERIODU OD 01.SIJEČNJA 2006. DO 01. TRAVNJA 2006. GODINE**

**CONCENTRATION LEVELS OF NH₃, SO₂ AND H₂S PER HOUR IN KUTINA
BETWEEN 01. JANUARY 2006. AND 01. APRIL 2006.**

SEMINARSKI RAD

Ivan Rozman

Preddiplomski studij znanosti o okolišu

(Undergraduate Study of Environmental Sciences)

Mentor: Prof. dr. sc. Zvezdana Benceti Klaić

Zagreb, 2011.

Sadržaj

1	UVOD	2
2	GRAD KUTINA I UTJECAJ NA OKOLNO PODRUČJE	3
3	PRIKUPLJANJE PODATAKA.....	4
4	KARAKTERISTIKE ONE IŠTAŽUJIVIH TVARI U ZRAKU	5
4.1	SUMPORNI DIOKSID (SO_2)	5
4.2	SUMPOROVODIK ILI VODIKOV SULFID.....	6
4.3	AMONIJAK (NH_3)	6
5	ANALIZA I TUMAČENJE PODATAKA.....	7
6	ZAKLJUČAK.....	14
7	LITERATURA	15
8	SAŽETAK.....	16
9	SUMMARY.....	17

1 Uvod

Razvoj gradova i industrije u njima znatno je promijenio kvalitetu zraka u gradu kao i okolici. U sljedećim poglavljima govorit će se o koncentracijama amonijaka, sumpor-dioksida i sumporovodika na području grada Kutine u proizvoljno odabranom razdoblju od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine. Razmatrat će se odstupanja u koncentraciji, uzrok odstupanja i objašnjenje zbog kojih je do istih došlo. Kako bi tumačenje rezultata bilo što preciznije u radu se uspoređuju oscilacije koncentracija izabranih komponenti sa oscilacijama temperature i relativne vlažnosti zraka. Rezultati su tablično i grafički predloženi te analizirani popratnim tekstom.

2 Grad Kutina i utjecaj na okolno područje

Grad Kutina smješten je u kontinentalnom dijelu Hrvatske u okvirima granica sisačko-moslavačke županije. Sa sjeverne strane omeđen obroncima Moslavačke gore dok sa suprotne, južne strane, sezonski poplavljenim nizinama parka prirode Lonjsko polje. Iako geografske karakteristike utječu na mikroklimatske uvjete u samom gradu i užoj okolini, kakvoća zraka često je poremećena velikim utjecajem industrije umjetnih gnojiva – Petrokemija Kutina. Industrijski pogoni započeli su sa radom 1943. godine (proizvodnja amonijaka) dok je proizvodnja petrokemijskih proizvoda započela 1968. godine i nastavlja se sve do danas (<http://www.petrokemija.hr>). U pedesetak godina postojanja industrija je očigledno izmijenila kvalitetu zraka, tla i vode u užem i širem području grada Kutine. Jasno je da grad (i industrija u njemu) može utjecati na regionalnu klimu stvaranjem takozvanih gradskih toplinskih otoka koji nastaju zbog razlike u temperature grada i okolnog područja. Stvaranjem toplog zraka iznad grada povećava vjerojatnost nastajanja oblaka i kiše. Strujanje zraka također je drugačije u gradu zbog njegove neravnomjerne raspodjele objekata gradskih površina. Zrak nailazi na prepreke (neboderi, zgrade) i stvara vrtložna gibanja i povećava brzinu vjetra uzduž ulica. Također grad utječe i na veličinu išenchje zraka te promjenu vlažnosti zraka.

U daljnjoj raspravi bit će naglasak na utjecaju industrije emisijom plinova u atmosferu i to: amonijaka (NH_3), sumpor – dioksida (SO_2) i sumporovodika (H_2S) i vremenskih uvjeta tijekom promatranog razdoblja (temperatura i relativna vlažnost zraka).

3 Prikupljanje podataka

Prema Zakonu o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004 i 60/2008) Državni hidrometeorološki zavod upravlja, nadzire, održava i obrađuje podatke sa 21 mjerne postaje na području Hrvatske. Postaje su postavljene sukladno Uredbi o utvrđivanju lokacija postaja u državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka (Narodne novine 4/2002). Na području grada Kutine postavljena je mjerna postaja u samom središtu nedaleko od same industrije umjetnih gnojiva.

Podaci korišteni u ovom radu prikupljeni su iz arhivne baze podataka navedene postaje (<http://zrak.mzopu.hr>). Prikupljeni su podaci satnih masenih koncentracija NH_3 , SO_2 i H_2S za proizvoljno odabran tromjesečni vremenski niz. S obzirom na veliku razliku u brojevima vrijednostima prilikom pregledavanja arhive odabrano je razdoblje od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine. Također su prikupljeni podaci satnih vrijednosti za temperaturu i relativnu vlažnost zraka. Obrada podataka izvedena je u Microsoft Office tabličnom programu Excel (verzija 2003). Prikupljeni podaci unose se u nazivnik da vremenski niz sadrži pripadaju u koncentraciju NH_3 , SO_2 , H_2S , temperaturu i relativnu vlažnost zraka. Svaki uzorak od interesa ima 2143 vrijednosti (Tablica 1.). Nakon toga izračunava se srednja vrijednost za svaki parametar. Pri tome valja primjetiti da su na pojedinim mjestima u stupcu koja predstavljaju koncentraciju polutanata neka polja ostala prazna. Jedna od mogućnosti zbog kojih se to javlja je neispravnost uređaja u određenom vremenu te se tada podaci ne očitavaju ili se prikazuju neobične vrijednosti. Kako srednja vrijednost ne bi obuhvatila broj nula vrijednost 0 kao jedan od rezultata (ukoliko je došlo do pogreške na mjernoj postaji) zadane su sve smislene vrijednosti za koncentracije ne uključujući i 0. Sljedeće treba utvrditi koje su granice zadanog uzorka kako bi se moglo znati koliko je odstupanje. Mjera za rasap rezultata od srednje vrijednosti dana je standardnom devijacijom (Klotz, 2006):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

pri čemu je x_i veličina nezavisnih mjerenja, \bar{x} srednja vrijednost dok je n broj mjerenja. Ukoliko je broj mjerenja velik, onda u nazivnik stavljamo samo n (<http://www.pmfst.hr>).

U programu Excel uz naredbu za standardnu devijaciju računalo automatski odredi veličinu na temelju zadanog niza. Također, za polutante ne uzimamo prazna polja kao vrijednost 0.

Osim navedenih veli ina izra una se i minimalna te maksimalna vrijednost svake grupe podataka (Tablica 1.).

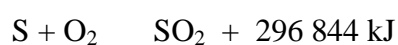
Tablica 1. Osnovni statisti ki podaci mjernih uzoraka u vremenskom periodu od 01. sije nja do 01. travnja 2006. godine. (prema Klai , 2011.).

Mjerni uzorci	N	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	Minimum	Maksimum
Koncentracija NH ₃ (µg m ⁻³)	2134	61,397	53,434	1	534,5
Koncentracija SO ₂ (µg m ⁻³)	2134	11,317	9,409	1	92,1
Koncentracija H ₂ S (µg m ⁻³)	2134	1,191	1,322	3,8	21,1
Temperatura zraka (°C)	2134	1,406	6,145	-15,1	21,3
Relativna vlažnost (%)	2134	81,109	12,876	28,6	90,4

4 Karakteristike one iš uju ih tvari u zraku

4.1 Sumporni dioksid (SO₂)

Sumporni dioksid je kao i ostali sumporni oksidi (SO, S₂O₃, SO₃, S₂O₇, SO₄) štetan za okoliš i ljudsko zdravlje. On je bezbojan plin, nezapaljiv i neeksplozivan, ima karakteristi an oštar miris. Jedan je od spojeva koji su dobro topivi u vodi i veoma je reaktivan u malim koncentracijama (Bedekovi i Salopek, 2010). Proces njegova nastanka je potpunim sagorijevanjem sumpora uz osloba anje topline :



Kada spoj reagira sa ozonom, peroksidima, vodenom parom i ostalim spojevima prisutnim u zraku (prisustvo soli metala) on se transformira u sumpornu kiselinu za koju znamo da je jedan od glavnih uzroka kiselih kiša (Bedeković i Salopek, 2010). Prijelaz SO_2 u sumpornu kiselinu vidi se na danom primjeru:



U prirodi se oslobađa vulkanskim erupcijama dok antropogeno nastaje na primjer izgaranjem ugljena i nafte. Trajnost u zraku je oko 4 dana te često dolazi do oksidacije u sulfate SO_4^{2-} . Iz zraka se uklanja kišom ili taloženjem na lebdeće čestice ili apsorpcijom na tlo (Penzar i sur., 1996).

4.2 Sumporovodik ili vodikov sulfid

Sumporovodik je bezbojan plin karakterističnog neugodnog mirisa koji podsjeća na odstajala jaja. Veoma je otrovan i zapaljiv. Malo je slučajeva trovanja ovim spojem jer se detektira i u malim koncentracijama u zraku zahvaljujući neugodnom mirisu. Sumporovodik se veže za željezo u metaloenzimima, koji imaju veliki značaj u procesu staničnog disanja, onemogućavajući tako normalno funkcioniranje enzima.

Sumporovodik kao i sumpor dioksid u prirodi nastaje vulkanskim erupcijama te kao produkt anaerobnih bakterija dok u većim koncentracijama nastaje ipak antropogeno tj. kanalizacijama, kemijskom industrijom i slično. Trajnost u zraku je manja od SO_2 i iznosi oko 2 dana. Često oksidira u SO_2 (Penzar i sur., 1996).

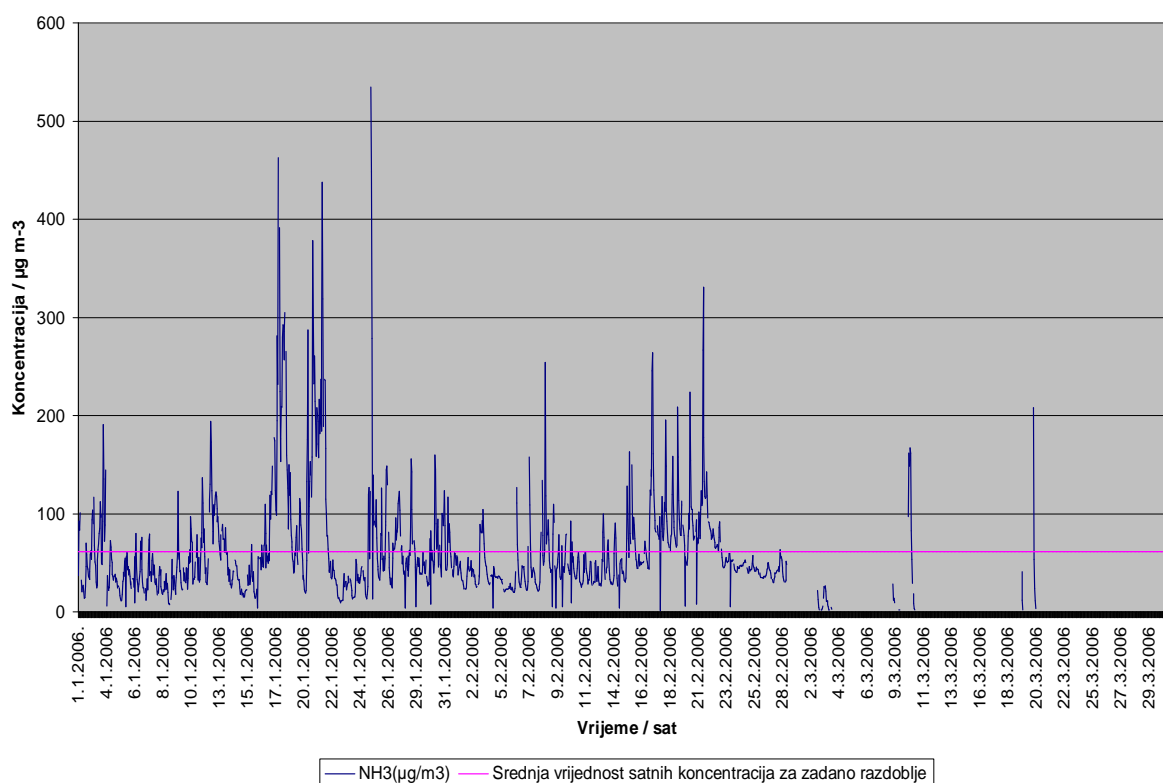
4.3 Amonijak (NH_3)

Amonijak je spoj dušika i vodik koji je pri normalnoj temperaturi i tlaku plin. Veoma je toksičan i korozivan prema pojedinim materijalima (<http://hr.wikipedia.org>). Ima karakterističan miris. Prirodno nastaje biološkim procesima dok ipak značajnije koncentracije nastaju direktno ili indirektno antropogenim putem. Primjer indirektnog antropogenog utjecaja jest stočarstvo. Direktni antropogeni utjecaj je putem industrije i otpada.

U zraku se zadržava oko 7 dana te može reagirati sa SO_2 ili oksidirati u NO_3 (Penzar i sur., 1996.).

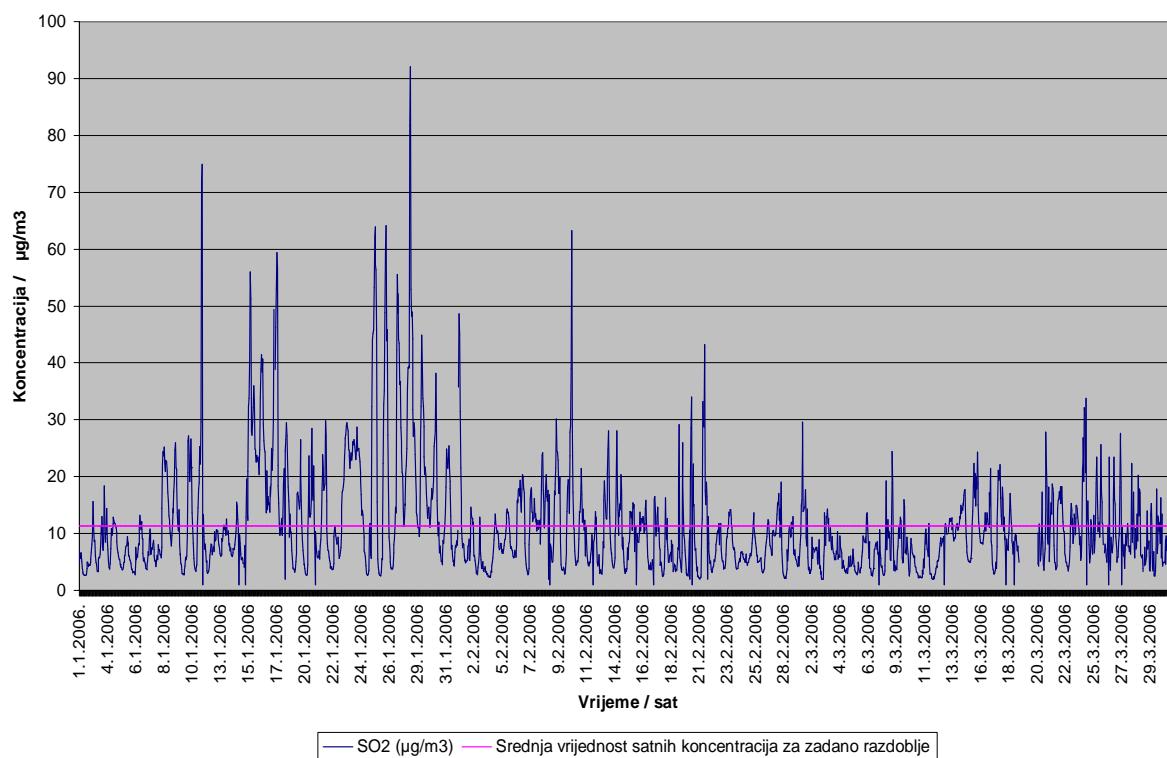
5 Analiza i tuma enje podataka

Ve je ranije navedeno kako su podaci analizirani funkcijama Microsoft Office programa Excel. Analizom podataka dobivene su vrijednosti prikazane u Tablici 1. Na temelju podataka koncentracije NH_3 , SO_2 i H_2S te srednje vrijednosti i standardne devijacije za iste vidjelo se kako postoje zna ajnija odstupanja u vremenskom nizu. Na primjeru koncentracije NH_3 uo ilo se zna ajnije odstupanje od srednje vrijednosti (Slika 1.). Izuzetno velika koncentracija NH_3 s obzirom na promatrani uzorak vidljiva je krajem prvog mjeseca kada vrijednosti dosežu maksimum. $\text{Cm}(\text{NH}_3) = 534,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ je pet puta ve i od grani ne vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004).

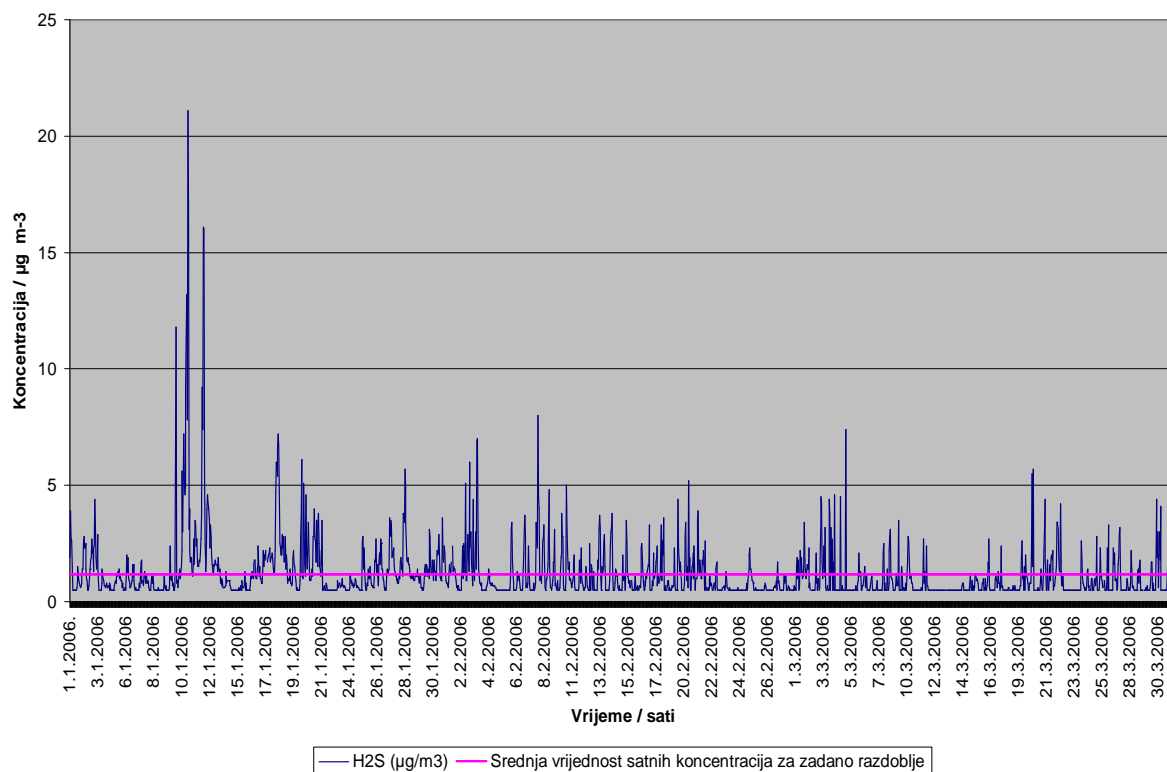


Slika 1. Satne i srednje koncentracije NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u razdoblju od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

Sli na situacija prati i ostale promatrane komponente (Slika 2.) dok se najmanja varijacija koncentracije pokazala kod H_2S (Slika 3.) što se može objasniti oksidacijom H_2S u SO_2 . Maksimum koncentracije SO_2 ($\text{Cm} = 92,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dosegnut je u istom vremenskom periodu kao i maksimum NH_3 .



Slika 2. Satne i srednje koncentracije SO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u razdoblju od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.



Slika 3. Satne i srednje koncentracije H₂S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) u razdoblju od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

Zakonom o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004) propisane su grani ne vrijednosti koncentracija pojedinih one iš uju ih tvari u zraku s obzirom na zdravlje ljudi i utjecaj na ekosustav. Prema propisu koncentracija NH_3 ne bi smjela, u vremenskom razdoblju od 24 sata, iznositi više od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nadalje, grani na vrijednost se ne smije prelaziti više od 7 puta unutar jedne kalendarske godine. Prema prikupljenim podacima jasno se uo ava da je koncentracija NH_3 u zadanom periodu vremena više puta prelazila granicu od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. U jednom vremenskom razdoblju zadržala se visoka koncentracija više od 24h (Slika 1.).

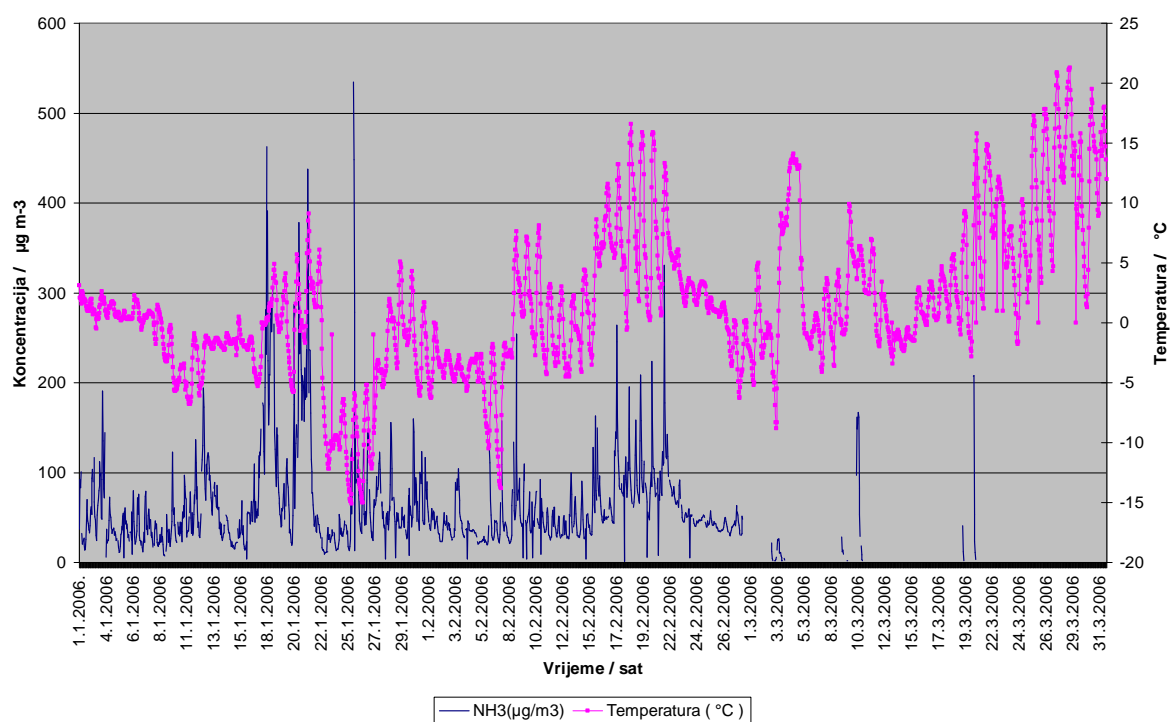
Koncentracija SO_2 nalazi se unutar grani nih vrijednosti (Slika 2.). Mjestimi no je pove ana u prvom mjesecu promatranog razdoblja no ne predstavlja izravnu opasnost za ljudsko zdravlje dok je za ekosustav koncentracija na samoj gornjoj granici. Podaci u ovom slu aju nisu dovoljni za donošenje zaklju ka oko utjecaja na ekosustav zbog toga što grani na vrijednost za zimsko razdoblje iznosi $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dok vremenski okviri promatranog vremena ne obuhva aju cijelo zimsko razdoblje.

Prema Slici 3. može se uo iti nekoliko znatnih odstupanja u koncentraciji H_2S koja su povezana sa istim odstupanjima u koncentraciji SO_2 . Koncentracija H_2S u svom maksimumu ima vrijednost $\text{Cm}(\text{H}_2\text{S}) = 21,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ što je tri puta više od grani nih vrijednosti propisanih Zakonom o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004). K tome, u dva navrata koncentracija (viša od $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) traje dulje od 24 sata.

Promatrane su i dvije meteorološke varijable, temperatura i relativna vlažnost zraka. Kod obrade podataka uo ilo se da je maksimalna temperatura u zadanom periodu bila $21,3^\circ\text{C}$, minimalna $-15,1^\circ\text{C}$. Relativna vlažnost dosegala je maksimalnu vrijednost od 90,4 % a minimalna je bila 28,6%.

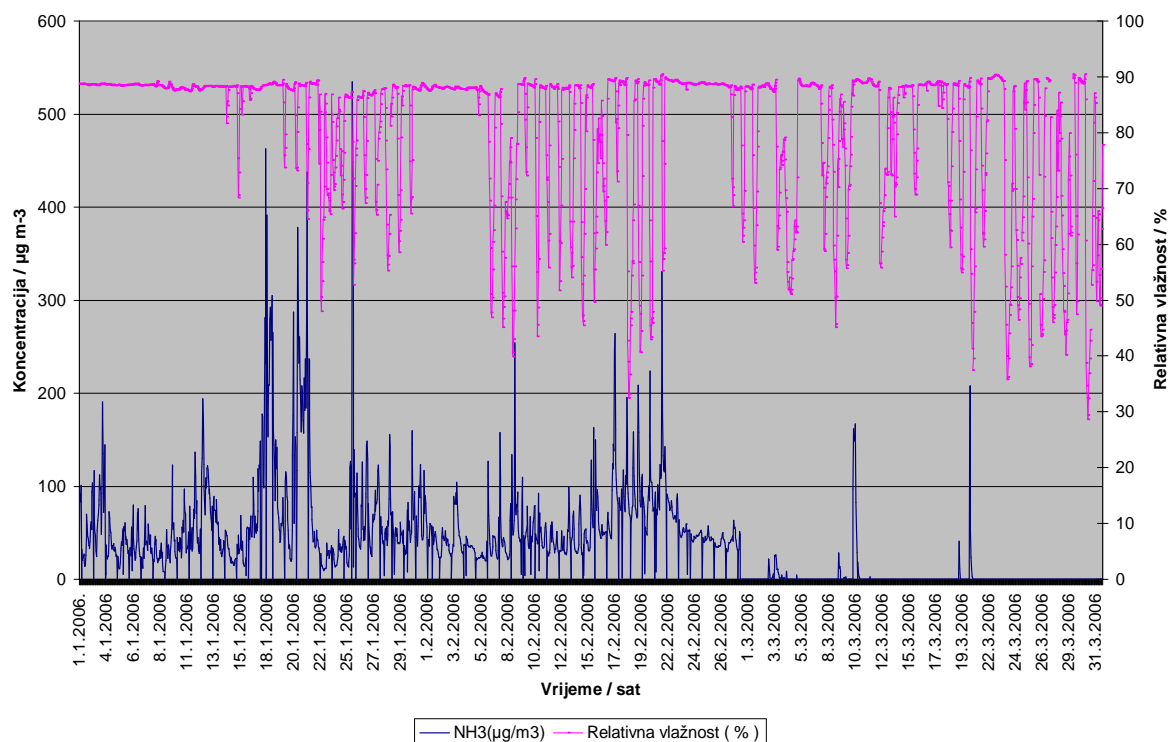
Promatrane su paralelno komponente one iš uju ih tvari i meteorološke varijable te grafi ki prikazane na Slikama 4. -9.

Najprije je uspore ena koncentracija NH_3 i temperature za zadano vrijeme (Slika 4.). Iz grafa se jasno uo ava kako je tijekom najniže temperature (minimum = $-15,1^\circ\text{C}$) bila najve a koncentracija NH_3 u zraku (maksimum = $534,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Nekoliko puta tijekom promatranog vremena se jasno pokazuje kako koncentracija NH_3 oscilira sa porastom ili padom temperature (Slika 4.). Kako temperatura opada pove ava se koncentracija NH_3 u zraku i obrnuto, kako temperatura raste opada koncentracija. Nije u cijelom razdoblju promatranja ista situacija. Postoje pojedina na mjesta gdje se s porastom temperature pove ala koncentracija NH_3 što se može pripisati pove anoj emisiji NH_3 iz industrijskog postrojenja.



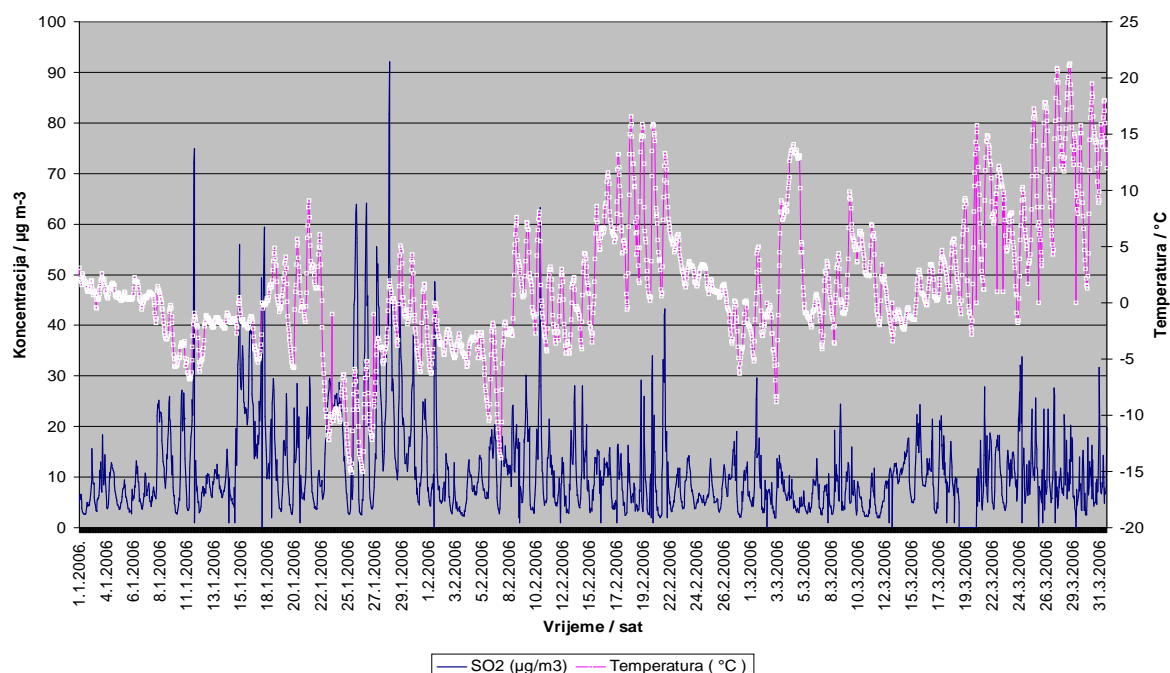
Slika 4. Ovisnost koncentracije NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

Odnos koncentracije NH_3 i relativne vlažnosti zraka prikazan je na Slici 5. Tako er se javljaju pravilnosti u odnosu. Pove anjem relativne vlažnosti u zraku pove a se i koncentracija NH_3 i obrnuto. Sli na situacija je sa odnosom koncentracije SO_2 i relativne vlažnosti zraka (Slika 7.).



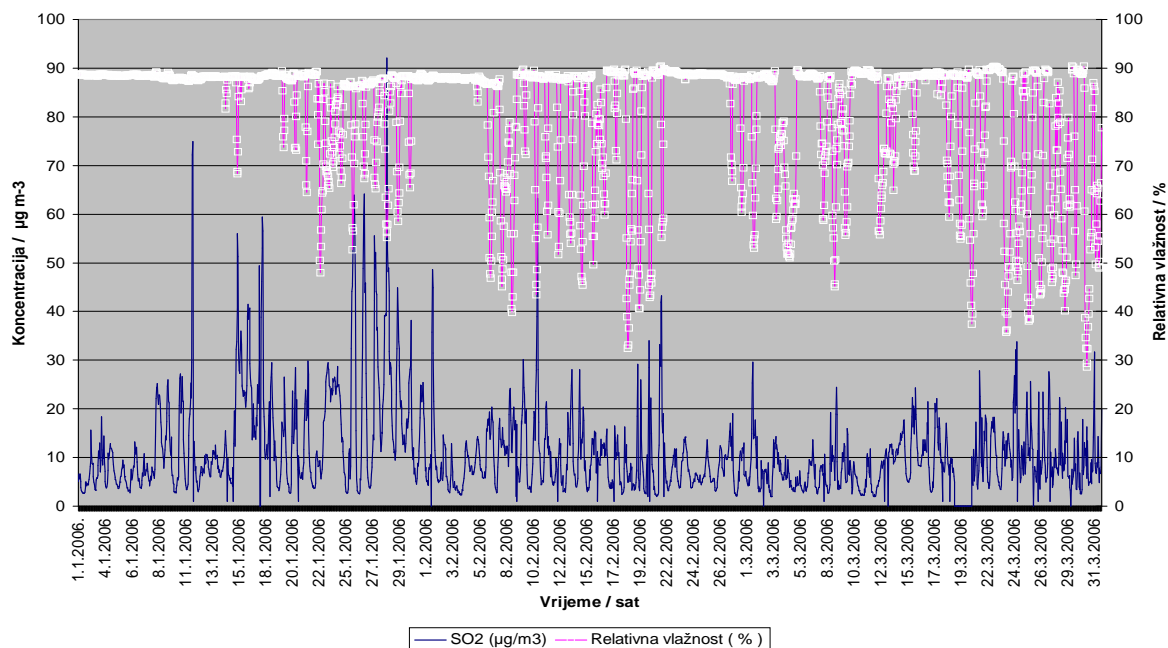
Slika 5. Ovisnost koncentracije NH_3 ($\mu\text{g/m}^3$) i relativne vlažnosti zraka (%) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

U daljnjoj obradi predstavljeni su odnos temperature i relativne vlažnosti sa koncentracijama SO_2 i H_2S (Slike 6. - 9.).



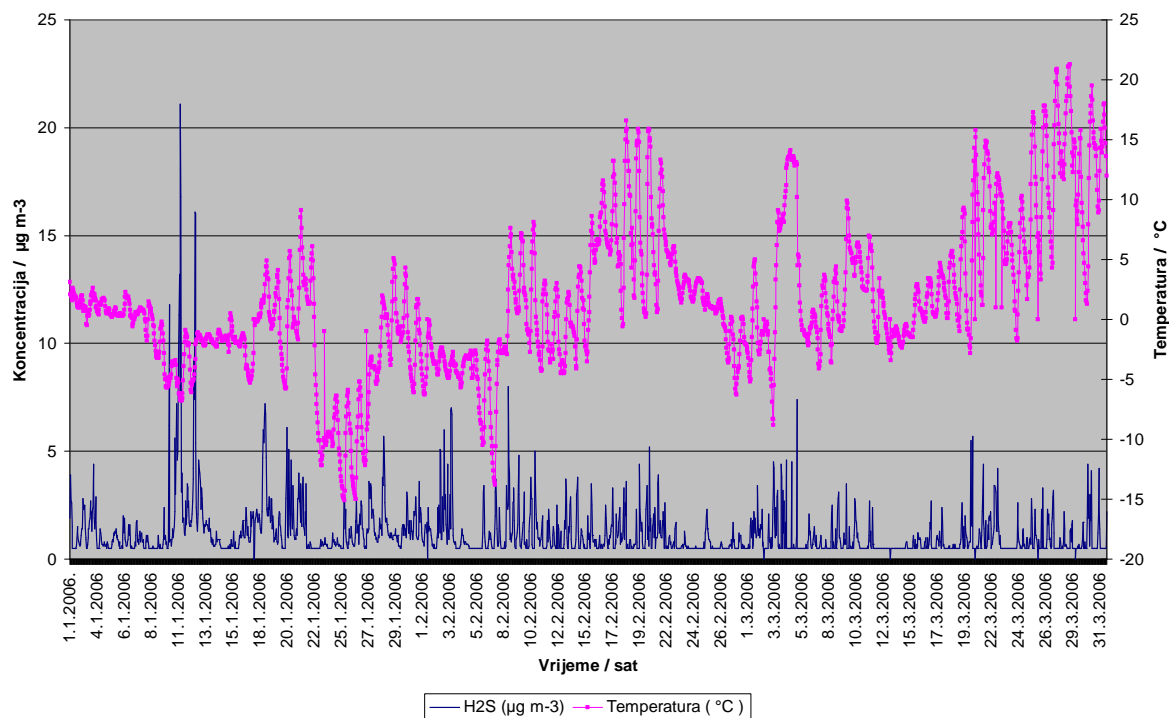
Slika 6. Ovisnosti koncentracije SO_2 ($\mu\text{g/m}^3$) i temperature (°C) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

Koncentracija SO_2 raste kako temperatura opada što se jasno uočava na većini točaka u grafikonu prikazu (Slika 6.). Iz grafikona prikaza se također uočava i nepravilnost između temperature i koncentracije. Na pojedinim mjestima uočava se kako i pri višim temperaturama koncentracija i dalje raste. To se također može pripisati nejednolikoj emisiji SO_2 u promatranom periodu.

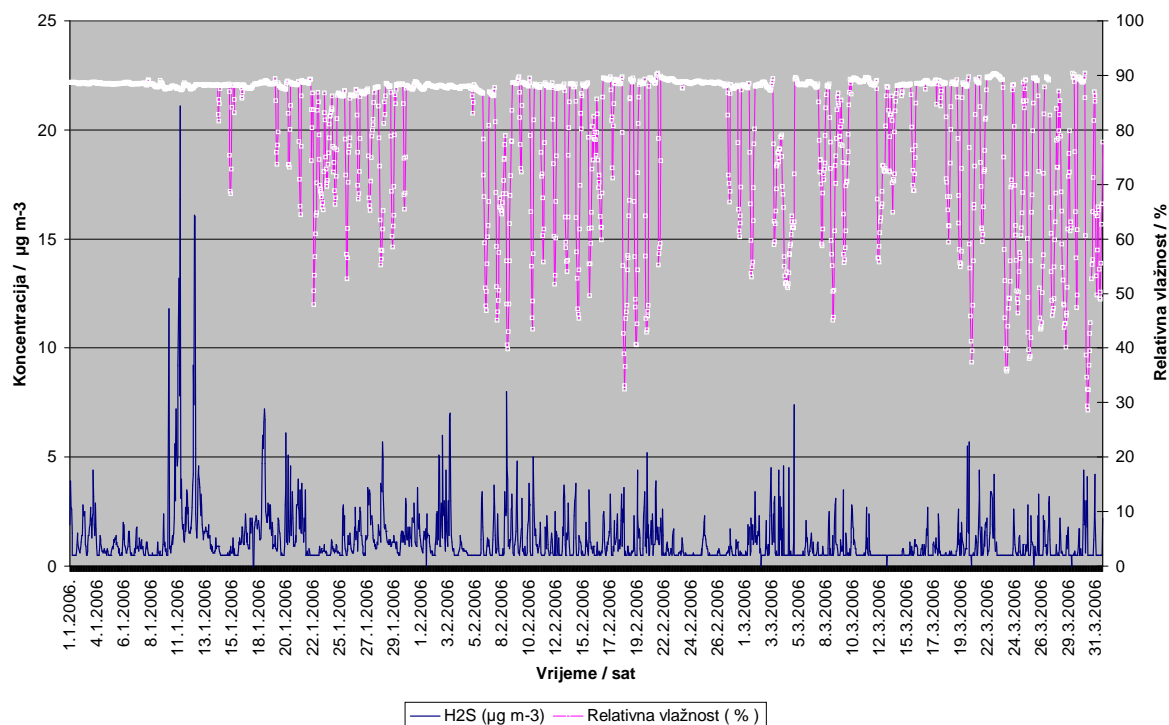


Slika 7. Ovisnost koncentracije SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i relativne vlažnosti zraka (%) za vremensko razdoblje od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine.

Koncentracija H_2S raste opadanjem temperature sa manjim iznimkama (Slika 8.). Odnos relativne vlažnosti i koncentracije H_2S je isti kao i u prethodnim slučajevima. Porastom vlažnosti zraka raste i koncentracija H_2S . Graf prikazuje i mali odmak u vrijednostima, naime, kako relativna vlaga opada H_2S (odnosi se i na ostale komponente) zadržava neko vrijeme visoku koncentraciju te za 1 – 2 dana padom prati osciliranje vrijednosti relativne vlažnosti zraka.



Slika 8. Ovisnost koncentracije H₂S ($\mu\text{g/m}^3$) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.



Slika 9. Ovisnost koncentracije H₂S ($\mu\text{g/m}^3$) i relativne vlažnosti zraka (%) za vremensko razdoblje od 01.sije nja do 01.travnja 2006. godine.

6 Zaključak

Unutar proizvoljno odabranog razdoblja od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine pratili su se koncentracije one i tvari NH_3 , SO_2 i H_2S koje su pokazivale znatna odstupanja od srednje vrijednosti. Logičan zaključak samo na temelju koncentracija bio bi da je za određeno vrijeme bila povećana emisija navedenih plinova iz obližnje industrije ili utjecaja prometa te aktivnosti ljudi. Kada su u analizu podataka uvrštene i vrijednosti meteoroloških komponenti, podaci su pokazali pravilnosti u odnosu na njih. Sve pronađene vrijednosti pokazivale su obrnuto proporcionalan odnos sa temperaturom te proporcionalan sa relativnom vlažnosti zraka. Najbolji primjer od promatranih komponenti je odnos koncentracije NH_3 i temperature gdje se jasno pokazalo da koncentracijski maksimum NH_3 prati temperaturni minimum. Nešto manjeg značaja, ali ne i zanemarivi, bili su podaci za SO_2 i H_2S . Svako značajnije odstupanje od srednje vrijednosti značilo je i prekoračenje granica vrijednosti za dotični polutant te na taj način negativno se odnosilo na ljudsko zdravlje i kvalitetu života, te na ekosustav. Meteorološki uvjeti pridonijeli su zadržavanjem visokih koncentracija u prizemnim slojevima. Pri višoj relativnoj vlažnosti zraka koncentracija svih promatranih komponenti bila je veća i obrnuto. Konačno, uvjeti promatrani u ovom razdoblju nisu poželjni ukoliko želimo zrak koji bi omogućio koliko toliko zdrav život. Koncentracije su veoma varirale i često zadržavale ekstremno visoke vrijednosti, pa čak i do pet puta više od dopuštenih dulje od 24 sata. Maksimumi svih promatranih komponenti bili su u prvom (od tri) promatrana mjeseca što se može pripisati pojačanoj emisiji plinova iz industrijskog postrojenja, grijanja i prometa ali pri tome znatan utjecaj imali su i meteorološke prilike u tom razdoblju.

7 Literatura

Bedeković G, Salopek B. 2010., Zaštita zraka – Interna skripta, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 78 str.

Klaić, Z.B., 2011. The influence of meteorological conditions of fine particle (PM_{1.0}) levels in the urban atmosphere, NATO ARW Climate Change, Human Health and National Security, Dubrovnik, 28. – 30.04.2011., 11 str.

Klotz J. H., 2006. A Computational Approach to Statistics, Department of Statistics, University of Wisconsin at Madison, 492 str.

Penzar B. i suradnici, 1996. Meteorologija za korisnike, Školska knjiga: Hrvatsko meteorološko društvo, Zagreb, 274 str.

Zakon o zaštiti zraka (Narodne novine 178/2004)

<http://www.petrokemija.hr/>

<http://hr.wikipedia.org/wiki/Amonijak>

<http://zrak.mzopu.hr>

8 Sažetak

Jasno je da se povećanjem gradova, industrija i promjena na način života izmijenila kvaliteta zraka. Povećana koncentracija one štetnih tvari u zraku nerijetko prijeti zdravlju ljudi te ekosustavu. Osim emisije plinova u industriji, esto i meteorološke prilike mogu utjecati na povećanu koncentraciju plinova u zraku.

Ovaj rad ima za cilj odrediti koncentracije one štetnih tvari (NH_3 , SO_2 i H_2S) u proizvoljno odabranom vremenskom razdoblju od 01. siječnja do 01. travnja 2006. godine. Oscilacije u koncentracijama povezane su sa meteorološkim prilikama (temperatura i relativna vlažnost). Koncentracije su u obrnuto proporcionalnom odnosu sa promjenom temperature i proporcionalne u odnosu na relativnu vlažnost zraka. esto su koncentracije i nekoliko puta veće od graničnih vrijednosti propisanih Zakonom o zaštiti zraka.

9 Summary

It is obvious that increasing number of cities, industries and change in life style have changed the air quality. Increased concentrations of air pollutants are often threats to human health and ecosystems. In addition to the emissions of the industry, weather conditions often affect the increased concentration of gases in the air.

This paper aims to determine the concentration of pollutants (NH_3 , SO_2 and H_2S) in the arbitrarily selected time period from 01. January to the 1st April 2006. Fluctuations in concentrations are associated with meteorological conditions (temperature and relative humidity). Concentrations are in inverse relationship with changes in temperature and are proportional in relation to relative humidity. Often were the concentrations several times higher than the limit values prescribed by the Law on Air Protection.